

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-276893

(43) 公開日 平成11年(1999)10月12日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
B 0 1 J 23/46		B 0 1 J 23/46 M
23/54		23/54 M
23/755		23/76 M
23/76		35/10 3 0 1 A
35/10	3 0 1	37/08

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-85637

(22) 出願日 平成10年(1998)3月31日

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(71) 出願人 598042437

竹平 勝臣

広島県東広島市高屋高美が丘七丁目9番11号

(72) 発明者 飯田 耕三

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(74) 代理人 弁理士 萩原 亮一 (外2名)

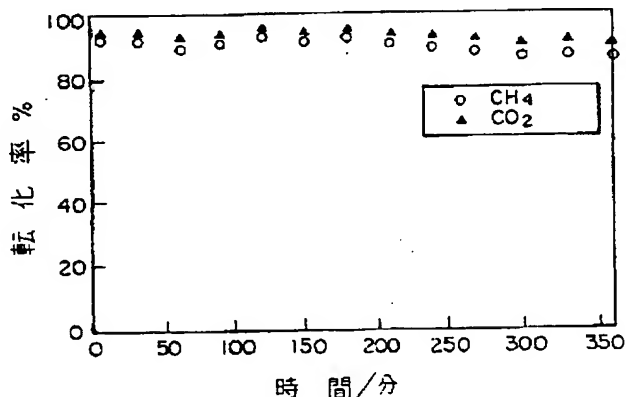
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属微粒子担持炭化水素改質用触媒及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 炭化水素の水蒸気及び二酸化炭素改質反応において触媒上での炭素の析出を制御した高活性及び長寿命な金属微粒子担持触媒及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 結晶性層状化合物(ハイドロタルサイト)を前駆体として、その構成元素の一部を活性金属である貴金属及び遷移金属元素で置換、焼成し、活性金属種を内部から表面に染み出させてなる高分散化した金属微粒子担持炭化水素改質用触媒。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶性層状化合物（ハイドロタルサイト）を前駆体として、その構成元素の一部を活性金属である貴金属及び遷移金属元素で置換、焼成し、活性金属種を内部から表面に染み出させてなる高分散化した金属微粒子担持炭化水素改質用触媒。

【請求項2】 結晶性層状化合物（ハイドロタルサイト）を前駆体として、その構成元素の一部を活性金属である貴金属及び遷移金属元素で置換、焼成し、活性金属種を内部から表面に染み出させることを特徴とする請求項1に記載された高分散化した金属微粒子担持炭化水素改質用触媒の製造方法。

【請求項3】 ハイドロタルサイト（構造式： $M_a^{2+}M_b^{3+}(OH)_{2a+2b}(X)_b \cdot 2H_2O$ ）の構成元素として、 $M_a$ にMg、 $M_b$ にAl、Xに $CO_3^{2-}$ を主成分として用い、これのMgの一部または全部を貴金属又は遷移元素で置換し、Alの一部を貴金属又は遷移元素で置換することを特徴とする請求項1に記載された金属微粒子担持炭化水素改質用触媒の製造方法。

【請求項4】 Mgの一部または全部をPd又はNiで置換し、Alの一部をPh若しくはRu又はFe、Cr、Ga、Sc若しくはYで置換することを特徴とする請求項1に記載された金属微粒子担持炭化水素改質用触媒の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は炭化水素の水蒸気及び炭酸ガス改質用触媒、特に高分散化した金属微粒子担持炭化水素改質用触媒に関する。

## 【0002】

【従来の技術】炭化水素の水蒸気改質用触媒としては、従来より $\alpha$ -アルミナ等の耐熱性酸化物を担体として、これに触媒活性成分としてロジウム、ルテニウム等の貴金属或いは酸化ニッケルを担持したものが知られている。更に水蒸気改質については「化学工学論文集」第16巻、第5号（1990）に報告があり、水蒸気改質ではNi系触媒が既に実用化されており、J.R. Rostrup-Nielsen, in "Catalysis, Science and Technology" (Eds. J.R. Anderson and M. Boudart, Springer-Verlag: Berlin, 1984), Vol. 5, 1-117に発表されている。 $CO_2$ によるメタンの改質反応触媒としては、貴金属系ではA.T. Ashcroft, A.K. Cheetham, J.S. Foord, M.L.H. Green and P.D.F. Vernon, "Nature" 352, 225(1991)に報告があり、Ni系触媒は、T. Osaki, T. Horiuchi, K. Suzuki and T. Mori, "J. Chem. Soc., Faraday Trans.", 92, 1627 (1997)に発表されている。

【0003】現在、合成ガスはこのような触媒を用いた天然ガスの水蒸気改質により製造されているが、この方法は大きな吸熱反応であると同時に触媒上での炭素質の析出を抑制するために多量の水蒸気を用いて操業せざる

を得ず、エネルギー的には極めて不利なプロセスである。さらに生成する合成ガスの $CO/H_2$ 比は1/3となり、後続するメタノール合成或いはF-T合成に適合させるためには、後段にシフト反応を組み合わせて調整する必要がある。また水蒸気に替わる反応として二酸化炭素によるメタン改質反応とメタンの部分酸化反応がある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記のような炭化水素の水蒸気又は二酸化炭素改質反応、例えば二酸化炭素のメタン改質反応及びメタンの部分酸化反応も現状触媒ではシンタリングやコーキングが顕著なため瞬時に劣化する問題を抱えている。これらの反応においては、操業中の炭素の析出（コーキング）を抑制するための高活性な触媒の開発が必須となる。従って本発明は炭化水素の水蒸気及び二酸化炭素改質反応において触媒上での炭素の析出を抑制した高活性及び長寿命な金属微粒子担持触媒及びその製造方法を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するにあたり、従来から用いられている方法として、触媒成分を外から付着させる含浸担持法では金属粒子径の制御及び触媒成分の強固な担持は困難である。そこで本発明者らは、触媒成分を内部から表面に染み出させることにより、金属超微粒子が高分散且つ強固に担持された金属担持触媒を製造する新規な触媒製造法（本方法を固相析出法と呼ぶ。）を見だし本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明は、（1）結晶性層状化合物（ハイドロタルサイト）を前駆体として、その構成元素の一部を活性金属である貴金属及び遷移金属元素で置換、焼成し、活性金属種を内部から表面に染み出させてなる高分散化した金属微粒子担持炭化水素改質用触媒、（2）結晶性層状化合物（ハイドロタルサイト）を前駆体として、その構成元素の一部を活性金属である貴金属及び遷移金属元素で置換、焼成し、活性金属種を内部から表面に染み出させることを特徴とする上記（1）に記載された高分散化した金属微粒子担持炭化水素改質用触媒の製造方法、

【0007】（3）ハイドロタルサイト（構造式： $M_a^{2+}M_b^{3+}(OH)_{2a+2b}(X)_b \cdot 2H_2O$ ）の構成元素として、 $M_a$ にMg、 $M_b$ にAl、Xに $CO_3^{2-}$ を主成分として用い、これのMgの一部または全部を貴金属又は遷移元素で置換し、Alの一部を貴金属又は遷移元素で置換することを特徴とする上記（1）に記載された金属微粒子担持炭化水素改質用触媒の製造方法及び

（4）Mgの一部または全部をPd又はNiで置換し、Alの一部をPh若しくはRu又はFe、Cr、Ga、Sc若しくはYで置換することを特徴とする上記（1）に記載された金属微粒子担持炭化水素改質用触媒の製造方法を提供するものである。

## 【0008】

【発明の実施の態様】本発明において、構成元素の一部を貴金属又は遷移金属で置換する場合、置換する元素の価数が連合すれば、両者の混合による置換も可能であり、また、 $M_a$ 、 $M_b$ の一部を置換する場合、置換する割合は原子比で0.1～50%、特に0.1～10%が好ましい。置換濃度がこの範囲より低いと触媒活性が不適切であり、高過ぎると十分に置換されなくなるという問題が生じるのでこの範囲が好ましい。本発明において、ハイドロタルサイトを製造するには、 $Mg$ 、 $Al$ 及び $Rh$ の硝酸塩等のような水溶性塩を適当な比率に混合して水に溶解し混合水溶液を調製し、 $Na_2CO_3$ や $NaOH$ のようなアルカリ水溶液を用いて好ましくは $pH$ 6～12、特に $pH$ 9～11の範囲に調整して沈殿を生成させることにより行う。次いで沈殿物は熟成、洗浄、焼成する。熟成は60～100℃、特に70～90℃、焼成は400～900℃、特に600～900℃で行うのが好ましい。上記と同様にして、更に遷移金属、貴金属で適宜に置換したハイドロタルサイトを調製する。

【0009】上記の方法で得られるハイドロタルサイトは、一般式 $M_a^{2+}M_b^{3+}(OH)_{2a+2b}(X)_b \cdot 2H_2O$ で表されるものであり（但し $M_a = Mg$ 、 $M_b = Al$ 、 $X = CO_3^{2-}$ ）、これを前駆体として用いて、 $Mg$ 及び $Al$ のそれぞれ一部又は全部を貴金属又は遷移元素で置換された触媒を得る。上記工程における焼成段階において活性金属である貴金属及び遷移金属種が内部から表面に染み出して高分散化した金属微粒子を担持した触媒となり、特に炭化水素の水蒸気、 $CO_2$ 改質、例えばメタンの $CO_2$ リフォーミング反応、メタンの部分酸化反応、 $CO$ 及び $H_2$ からメタンを合成するメタネーション反応、メタノールの改質あるいは分解反応による合成ガスの製造等に有効な触媒が得られる。以下、本固相分析法による触媒調製法及び本触媒を用いた活性評価試験結果を実施例により詳細に説明する。

## 【0010】

## 【実施例】（実施例1）触媒の調製

$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ : 7.583g、 $Al_2(NO_3)_6 \cdot 9H_2O$ : 2.311g、 $Rh(NO_3)_3$ : 0.1gを純水で200mlとし、金属の量論比の混合溶液を調製した。次に、 $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ : 2.823gを秤量し、純粋で20mlとして四つ口フラスコに入れた。室温で $Na_2CO_3$ 溶液を攪拌しながら $Mg/Al/Rh$ 混合溶液に滴下した。この際、混合溶液の $pH$ を1Mの $NaOH$ 水溶液を用いて10に保持した。滴下終了後、90℃で40分間攪拌を続

けた。攪拌をやめ、90℃で一晩熟成させた後、生成する混濁溶液を、吸取ろ過し、過剰のイオン交換水で洗浄した。得られた沈殿物を、約100℃で一晩乾燥させた。乾燥させた沈殿物を粉碎し、650℃で14時間焼成し、次に850℃で5時間焼成させ $Al$ の一部を $Rh$ で置換した組成比 $Mg_{0.966}Al_{0.034}Rh_{0.034}$ を有するハイドロタルサイト型の触媒1を得た。なお、 $Rh(NO_3)_3$ の量を半分にして組成比 $Mg_{0.966}Al_{0.034}Rh_{0.017}$ （係数は原子比）を有する触媒2を得た。

【0011】次に、上記触媒1と同様な方法において、 $Rh(NO_3)_3$ の代わりに $RuCl_3$ 、 $Pd(NH_3)_2Cl_2$ 及び $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ を原料として各々のハイドロタルサイト型層状酸化物を得た。本触媒を触媒1と同様に焼成して各触媒を得た。本触媒は金属原子比で $Mg_{0.966}Ru_{0.034}$ 、 $Mg_{0.966}Al_{0.034}Pd_{0.034}$ 、 $Mg_{0.966}Al_{0.034}Pd_{0.017}$ 、 $Mg_{0.966}Ni_{0.034}$ 、 $Mg_{0.966}Ni_{0.017}$ で表され、各々触媒3～触媒8とする。また、触媒1において $Rh(NO_3)_3$ の量を5倍、10倍添加して触媒1と同様な方法にて調製し、組成比 $Mg_{0.828}Rh_{0.172}$ 、 $Mg_{0.67}Rh_{0.33}$ の触媒9、10を得た。更に、触媒10の調製法において $Al$ の代わりに $Sc$ 、 $Cr$ 、 $Fe$ 、 $Ga$ 、 $Y$ を選定し、各々金属硝酸塩を用いて触媒10と同様の調製法にて $Mg_{0.67}Sc_{0.33}Rh_{0.33}$ 、 $Mg_{0.67}Cr_{0.33}Rh_{0.33}$ 、 $Mg_{0.67}Fe_{0.33}Rh_{0.33}$ 、 $Mg_{0.67}Ga_{0.33}Rh_{0.33}$ 、 $Mg_{0.67}Y_{0.33}Rh_{0.33}$ を得た。本触媒を触媒11、12、13、14、15とする。

【0012】なお、比較触媒として、触媒1の方法において $Rh(NO_3)_3$ を添加せずに調製した $Mg_{0.966}Al_{0.034}$ のハイドロタルサイト型の層状化合物を調製し、触媒1と同様に焼成した。本触媒を比較触媒1とする。また、 $\alpha-Al_2O_3$ に $Rh(NO_3)_3$ 水溶液で $Rh$ を浸漬担持法で含浸させ、乾燥後、500℃、5時間焼成した。本触媒を比較触媒2とする。さらに、比較触媒1に $Rh$ を浸漬担持法で含浸し、1000℃で焼成した。本触媒を比較触媒3とする。

【0013】（実施例2）メタンの $CO_2$ リフォーミング反応試験

実施例1にて調製した触媒を用いてメタンの $CO_2$ リフォーミング反応を行った。反応器としては、円筒形反応器に触媒を固定床として保持した形式のものをを用いた。反応条件を下記表1に示す。

## 【0014】

## 【表1】

表1

(昇温反応)			
反応温度	800℃まで、(2.5℃/min)で上昇させ、800℃で2時間保持		
測定	50℃ごとに800℃まで測定し、800℃になったら30分おきに2時間測定		
流速 (ml/min)	CH <sub>4</sub>	25	50
	CO <sub>2</sub>	25	50
	N <sub>2</sub>	35	70
SV (ml/h·g)	51000	102000	
触媒量 (g)	0.1 (26-42 mesh)		
(定温反応)			
前処理	N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> を流通下、1時間15分で750℃まで昇温		
反応温度	750℃		
流速 (ml/min)	CH <sub>4</sub>	25	50
	CO <sub>2</sub>	25	50
	N <sub>2</sub>	35	70
SV (ml/h·g)	51000	102000	
触媒量 (g)	0.1 (26-42 mesh)		
GC設定			
化合物	検出器	キャリアーガス	カラム
N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO	TCD	He	MS 5 A
CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	TCD	He	Porapak Q
H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	TCD	Ar	MS 5 A

【0015】なお、活性、選択性は下記式により求めた。

CH<sub>4</sub> 転化率 (%) = (1 - 出口CH<sub>4</sub> 濃度 / 入口CH<sub>4</sub> 濃度) × 100

CO転化率 (%) = (1 - 出口CO濃度 / 入口CO濃度) × 100

CO選択率 (%) = (生成したCO濃度 / 反応した (CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub>) 濃度) × 100

H<sub>2</sub> 選択率 (%) = (生成したH<sub>2</sub> 濃度 / 反応したCH<sub>4</sub> 濃度 × 2) × 100

【0016】

【表2】

表2 CO<sub>2</sub>リフォーミング反応の昇温反応における転化率、選択性

触媒 番号	触 媒 組 成	温 度 (°C)	転化率 (%)		選択率 (%)		比表面積 (m <sup>2</sup> /g) 850 °C焼成後
			CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	
1	Mg <sub>3</sub> Al <sub>0.998</sub> Rh <sub>0.002</sub> (Rh 1wt%)	500	7.8	12.6	84.2	61.3	154
		600	36.1	45.2	98.6	91.5	
		700	83.1	90.7	99.1	96.3	
		800	83.4	82.4	99.1	96.0	
2	Mg <sub>3</sub> Al <sub>0.992</sub> Rh <sub>0.008</sub> (Rh 0.5wt%)	500	1.8	1.4	0	0.5	159
		600	24.8	34.0	94.4	77.8	
		700	83.2	87.9	97.7	94.7	
		800	96.4	87.1	97.9	97.3	
3	Mg <sub>3</sub> Al <sub>0.996</sub> Ru <sub>0.004</sub> (Ru 1wt%)	500	3.3	6.8	82.0	76.1	96
		600	16.2	27.2	94.3	82.6	
		700	48.0	62.6	98.3	91.1	
		800	89.5	94.9	98.8	98.9	
4	Mg <sub>3</sub> Al <sub>0.992</sub> Ru <sub>0.008</sub> (Ru 0.5wt%)	500	1.8	2.7	65.0	42.0	142
		600	20.2	32.7	81.8	76.6	
		700	60.8	71.9	95.8	92.3	
		800	93.3	96.2	96.3	96.8	
5	Mg <sub>3</sub> Al <sub>0.996</sub> Pd <sub>0.004</sub> (Pd 1wt%)	500	4.6	7.9	82.8	55.5	149
		600	21.7	29.3	98.2	86.7	
		700	46.5	54.8	98.7	92.3	
		800	90.6	90.5	98.9	96.6	
6	Mg <sub>3</sub> Al <sub>0.992</sub> Pd <sub>0.008</sub> (Pd 0.5wt%)	500	5.2	8.1	82.2	47.2	156
		600	18.4	26.0	95.8	83.2	
		700	25.2	33.8	96.5	90.9	
		800	51.7	59.4	98.2	94.4	
7	Mg <sub>3</sub> Al <sub>0.996</sub> Ni <sub>0.004</sub> (Ni 0.6wt%)	500	6.3	10.5	92.1	63.9	134
		600	30.5	40.3	94.5	36.1	
		700	73.2	78.5	96.1	94.0	
		800	96.1	96.3	96.3	95.4	
8	Mg <sub>3</sub> Al <sub>0.992</sub> Ni <sub>0.008</sub> (Ni 0.3wt%)	500	5.6	5.2	94.0	60.5	129
		600	15.5	15.0	98.0	80.5	
		700	47.8	47.0	97.0	90.5	
		800	80.6	78.0	98.1	95.2	
比較 触媒 1	Mg <sub>3</sub> Al	500	1.0	0.9	0	0	144
		600	0.7	0.7	0	0.3	
		700	0.8	0.8	0	0.6	
		800	1.0	1.2	30.6	7.1	
比較 触媒 2	Rh/α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Rh 1wt%)	500	2.3	2.8	64.0	40.3	5
		600	4.4	5.5	77.2	64.3	
		700	3.1	3.4	51.6	49.6	
		800	1.5	1.4	60.7	41.3	
比較 触媒 3	Rh/Mg <sub>3</sub> Al (Rh 1wt%)	500	2.4	3.9	74.5	34.1	138
		600	0.6	0.7	5.7	2.0	
		700	0.9	1.1	38.2	1.3	
		800	2.8	5.4	80.4	14.0	

【0017】

【表3】

表3 CO<sub>2</sub>リフォーミング反応の750°C定温反応における6時間後の転化率、選択性

触媒番号	触 媒 組 成	温 度 (°C)	転化率 (%)		選択率 (%)	
			CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>
1	Mg <sub>3</sub> Al <sub>0.998</sub> Rh <sub>0.002</sub>	750	72.4	85.9	96.0	98.4
2	Mg <sub>3</sub> Al <sub>0.992</sub> Rh <sub>0.008</sub>	750	86.3	91.0	97.8	96.6
4	Mg <sub>3</sub> Al <sub>0.992</sub> Ru <sub>0.008</sub>	750	84.6	89.0	97.1	95.5
6	Mg <sub>3</sub> Al <sub>0.992</sub> Pd <sub>0.008</sub>	750	31.8	37.5	94.4	94.3
比較触媒2	Rh/α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	750	0.7	1.1	68.3	66.3

【0018】表2に昇温反応におけるCO<sub>2</sub>によるメタン改質反応結果を示す。本結果より、触媒1～8の固相析法による担持触媒は活性、選択性とも良好であり、CO、H<sub>2</sub>の選択性は殆ど90%以上を有した。一方、金属を担持していない比較触媒1や従来の含浸法により調製した比較触媒2は殆ど活性を示さないことがわかった。また、表3に750°C定温反応におけるCH<sub>4</sub>及びCO<sub>2</sub>の6時間後の転化率、選択性を、さらに図1～図3には触媒2、4、6のCH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>の転化率の経時

変化を示す。本結果より、開発触媒1、2、4、6はいずれも安定な高い活性を示すことがわかった。一方、比較触媒2は本条件においても殆ど活性を示さないことを確認した。更に本触媒1～8及び比較触媒1は850°C焼成後においても高比表面積を有することを確認した。

【0019】(実施例3)メタンの部分酸化反応試験  
実施例1で調製した触媒を用いて、実施例2と同様の反応器中でメタンの部分酸化反応を行った。反応条件を下記表4に示す。

【0020】

【表4】

表4

(昇温反応)				
反応温度	800℃まで、(2.5℃/min)で上昇させ、800℃で2時間保持			
測定	50℃ごとに、800℃まで測定し、800℃になったら30分おきに2時間測定			
流速 (ml/min)	CH <sub>4</sub>	10		
	O <sub>2</sub>	5		
	N <sub>2</sub>	20		
SV (ml/h·g)		13500		
触媒量 (g)	0.2 (α-アルミナ0.7gで希釈)			
GC設定				
化合物	検出器	キャリアーガス	カラム	
O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO	TCD	He	MS5A	
CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	TCD	He	Porapak Q	
H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	TCD	Ar	MS5A	

【0021】なお、活性、選択性は下記式により求めた。

$$\text{CH}_4 \text{ 転化率 (\%)} = (1 - \text{出口CH}_4 \text{ 濃度} / \text{入口CH}_4 \text{ 濃度}) \times 100$$

$$\text{O}_2 \text{ 転化率 (\%)} = (1 - \text{出口O}_2 \text{ 濃度} / \text{入口O}_2 \text{ 濃度}) \times 100$$

$$\text{CO 選択率 (\%)} = (\text{生成したCO濃度} / \text{反応したCH}_4 \text{ 濃度}) \times 100$$

$$\text{H}_2 \text{ 濃度}) \times 100$$

$$\text{H}_2 \text{ 選択率 (\%)} = (\text{生成したH}_2 \text{ 濃度} \cdot \text{反応したCH}_4 \text{ 濃度} \times 2) \times 100$$

$$\text{CO}_2 \text{ 選択率 (\%)} = (\text{生成したCO}_2 \text{ 濃度} \cdot \text{反応したCH}_4 \text{ 濃度}) \times 100$$

【0022】

【表5】

表5 部分酸化法における昇温反応の転化率、選択性

触媒番号	触媒組成	温度 (°C)	転化率 (%)		選択率 (%)		
			CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
1	Mg <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ·Rh <sub>0.033</sub> (Rh 1wt%)	500	11.7	49.1	0	0.02	100
		600	17.5	71.0	0	0.07	100
		700	28.6	99.7	13.6	21.5	88.7
		800	87.5	99.7	94.3	93.8	6.3
9	Mg <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ·Rh <sub>0.112</sub> (Rh 5wt%)	500	37.5	99.0	23.4	36.1	74.6
		600	54.7	99.9	64.0	80.0	38.0
		700	76.5	100	90.7	96.9	10.5
		800	88.7	100	99.1	100	1.9
10	Mg <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ·Rh <sub>0.33</sub> (Rh 10wt%)	500	22.8	94.9	0	0.004	100
		600	56.3	99.9	59.7	86.4	41.7
		700	78.4	99.7	88.2	95.4	12.6
		800	92.0	99.7	97.6	99.3	3.0
比較触媒 2	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Rh 1wt%)	500	2.1	2.7	0	0	11.5
		600	3.2	6.2	0	0	37.8
		700	5.1	13.0	0	0.6	59.8
		800	21.2	50.7	17.6	2.4	52.9

【0023】

【表6】

表6 部分酸化法における昇温反応の転化率、選択性

触媒 番号	触 媒 組 成	温 度 (°C)	転化率 (%)		選択率 (%)		
			CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
11	Mg <sub>2</sub> Fe <sub>0.87</sub> Rh <sub>0.23</sub> (Rh 10wt%)	500	5.0	19.0	0	0.03	89.0
		600	64.0	99.7	51.4	44.5	48.5
		700	80.0	99.7	87.3	93.8	12.3
		800	92.6	99.8	95.0	97.4	3.4
12	Mg <sub>2</sub> Cr <sub>0.87</sub> Rh <sub>0.23</sub> (Rh 10wt%)	500	13.6	59.1	0	0.007	97.1
		600	57.1	99.8	63.4	86.6	36.8
		700	78.7	99.8	89.3	95.2	10.5
		800	91.1	99.9	97.4	98.4	2.4
13	Mg <sub>2</sub> Ga <sub>0.87</sub> Rh <sub>0.23</sub> (Rh 10wt%)	500	20.8	91.3	0	0.02	96.2
		600	55.1	99.9	63.5	72.5	35.8
		700	76.9	99.8	89.7	95.9	9.2
		800	86.1	99.7	97.6	99.6	1.8
14	Mg <sub>2</sub> Sc <sub>0.87</sub> Rh <sub>0.23</sub> (Rh 10wt%)	500	6.8	29.7	0	0.03	100
		600	66.0	99.9	48.0	0.02	50.9
		700	77.4	99.7	86.8	87.2	14.0
		800	88.8	99.9	98.6	92.9	2.3
15	Mg <sub>2</sub> Y <sub>0.87</sub> Rh <sub>0.23</sub> (Rh 10wt%)	500	17.5	75.0	0	0.02	97.8
		600	55.4	99.9	63.2	89.0	37.0
		700	75.9	99.7	89.6	96.8	10.6
		800	88.7	99.8	97.9	100	1.9

【0024】表5、表6にRh系の本発明の触媒及びA1代替3価元素により調製した本発明の触媒のCH<sub>4</sub>の部分酸化反応結果(昇温反応)を示す。本結果より、触媒1、9~15まではいずれも高いCH<sub>4</sub>の部分酸化活性を有し、CH<sub>4</sub>が高選択率にてCO、H<sub>2</sub>に変換されることがわかった。

【0025】

【発明の効果】結晶性層状化合物(ハイドロタルサイト)を前駆体として、その構成元素の一部を活性金属である貴金属及び遷移金属元素で置換、焼成し、活性金属種を内部から表面に染み出させることにより得られる高分散化した金属微粒子担持触媒を用いて、メタンのCO

2リフォーミング反応及びメタンの部分酸化反応を行った結果、本発明の触媒を用いることにより高活性を示し、高選択率でCO、H<sub>2</sub>への変換を可能とし、高温焼成後においても高表面積を有していることが示された。

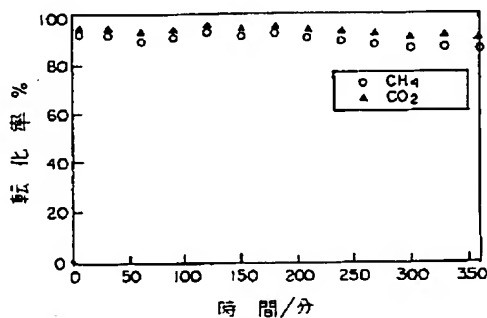
【図面の簡単な説明】

【図1】図1は触媒2を用いたときのCH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>の転化率の経時変化を示す。

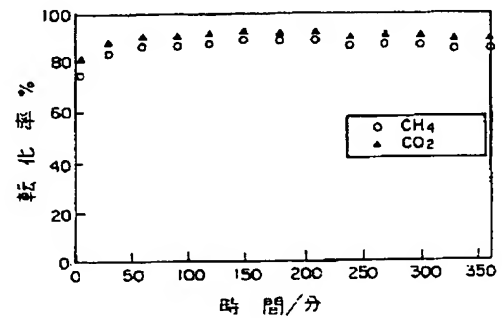
【図2】図2は触媒4を用いたときのCH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>の転化率の経時変化を示す。

【図3】図3は触媒6を用いたときのCH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>の転化率の経時変化を示す。

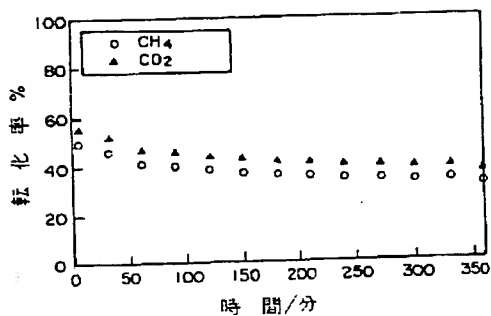
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

B 0 1 J 37/08

C 0 1 B 3/40

C 0 1 B 3/40

B 0 1 J 23/74

3 2 1 M

(72)発明者 野島 繁

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号  
三菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 竹平 勝臣

広島県東広島市高屋高美が丘七丁目9番11号

(72)発明者 安武 聡信

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号  
三菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 宍戸 哲也

広島県東広島市西条町大字田口451-7-30